






MICROCELLULAR THERMOPLASTIC FOAMED WITH SUPERCRITICAL FLUID**Patent number:** JP6506724T**Publication date:** 1994-07-28**Inventor:****Applicant:****Classification:****- International:** **B29C44/34; C08J9/12; B29C44/34; C08J9/00; (IPC1-7):**
C08J9/12; C08L101/00**- european:** B29C44/34F2; B29C44/34J6; C08J9/12B**Application number:** JP19920510863T 19920403**Priority number(s):** WO1992US02690 19920403; US19910682116
19910405**Also published as:** WO9217533 (A1)
 EP0580777 (A1)
 US5158986 (A1)
 EP0580777 (A4)
 EP0580777 (B1)**Report a data error here**

Abstract not available for JP6506724T

Abstract of corresponding document: **US5158986**

A supermicrocellular foamed material and a method for producing such material, the material to be foamed such as a polymerplastic material, having a supercritical fluid, such as carbon dioxide in its supercritical state, introduced into the material to form a foamed fluid/material system having a plurality of cells distributed substantially throughout the material. Cell densities lying in a range from about 109 to about 1015 per cubic centimeter of the material can be achieved with the average cell sizes being at least less than 2.0 microns and preferably in a range from about 0.1 micron to about 1.0 micron.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009238799 **Image available**

WPI Acc No: 1992-366220/199244

XRAM Acc No: C92-162639

XRPX Acc No: N92-279096

Super microcellular foamed material produced in high yield - comprises a polymer which is foamed by a supercritical fluid, and forms cells by thermal destabilisation

Patent Assignee: MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY (MASI)

Inventor: BALDWIN D F; CHA S W; PARK C B; SUH N P

Number of Countries: 019 Number of Patents: 015

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
WO 9217533	A1	19921015	WO 92US2690	A	19920403	199244	B
US 5158986	A	19921027	US 91682116	A	19910405	199246	
EP 580777	A1	19940202	EP 92911661	A	19920403	199405	
			WO 92US2690	A	19920403		
US 5334356	A	19940802	US 91682116	A	19910405	199430	
			US 92934570	A	19920824		
JP 6506724	W	19940728	JP 92510863	A	19920403	199434	
			WO 92US2690	A	19920403		
EP 580777	A4	19940302	EP 92911661	A		199529	
JP 2625576	B2	19970702	JP 92510863	A	19920403	199731	
			WO 92US2690	A	19920403		
CA 2107355	C	19990720	CA 2107355	A	19920403	199948	
			WO 92US2690	A	19920403		
EP 985511	A2	20000315	EP 92911661	A	19920403	200018	
			EP 99121925	A	19920403		
KR 171911	B1	19990330	WO 92US2690	A	19920403	200045	
			KR 93702996	A	19931005		
EP 580777	B1	20020213	EP 92911661	A	19920403	200212	
			WO 92US2690	A	19920403		
			EP 99121925	A	19920403		
DE 69232415	E	20020321	DE 92632415	A	19920403	200227	
			EP 92911661	A	19920403		
			WO 92US2690	A	19920403		
US 37932	E	20021210	US 91682116	A	19910405	200305	
			US 92934570	A	19920824		
			US 96692060	A	19960802		
EP 985511	B1	20050928	EP 99121925	A	19920403	200564	
			EP 92911661	A	19921022		
DE 69233554	E	20060209	DE 92633554	A	19920403	200617	
			EP 99121925	A	19920403		

Priority Applications (No Type Date): US 91682116 A 19910405; US 92934570 A 19920824; US 96692060 A 19960802

Cited Patents: US 4873218; US 4906672; US 5120559; EP 112058

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

WO 9217533	A1	E	37	C08J-009/12	
------------	----	---	----	-------------	--

Designated States (National): CA JP KR

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU MC NL SE

US 5158986	A		18	C08J-009/00	
------------	---	--	----	-------------	--

EP 580777	A1	E		C08J-009/12	Based on patent WO 9217533
-----------	----	---	--	-------------	----------------------------

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC NL SE

US 5334356	A		19	C08F-002/00	Div ex application US 91682116
------------	---	--	----	-------------	--------------------------------

Div ex patent US 5158986

JP 6506724	W		28	C08J-009/12	Based on patent WO 9217533
------------	---	--	----	-------------	----------------------------

EP 580777	A4	C08J-009/12	
JP 2625576	B2	16 C08J-009/12	Previous Publ. patent JP 6506724
			Based on patent WO 9217533
CA 2107355	C E	C08J-009/12	Based on patent WO 9217533
EP 985511	A2 E	B29C-044/34	Div ex application EP 92911661
			Div ex patent EP 580777
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC NL SE			
KR 171911	B1	C08J-009/12	
EP 580777	B1 E	C08J-009/12	Related to application EP 99121925
			Related to patent EP 985511
			Based on patent WO 9217533
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC NL SE			
DE 69232415	E	C08J-009/12	Based on patent EP 580777
			Based on patent WO 9217533
US 37932	E	B32B-027/04	Div ex application US 91682116
			Div ex patent US 5158986
			Reissue of patent US 5334356
EP 985511	B1 E	C08J-009/12	Div ex application EP 92911661
			Div ex patent EP 580777
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC NL SE			
DE 69233554	E	C08J-009/00	Based on patent EP 985511

Abstract (Basic): WO 9217533 A

Super-microcellular foamed material comprises a polymer which is foamed by a supercritical fluid introduced at a first selected pressure and temp. Subsequent increase and reduction of the temp. and pressure causes thermal destabilisation to form cells having a density in the range $10 \text{ power } 9$ to $10 \text{ power } 15$ cells per cu. cm., with an average size of less than 2 microns, and a total vol. in the range 20-90 fraction percent.

The polymer can be selected from the group consisting of amorphous polymers, semi-crystalline polymers, liquid crystal polymers, thermoplastic polymers, and elastomeric polymers.

ADVANTAGE - A foam material is produced with extremely small cell sizes and extremely high cell densities. The foaming time is significantly reduced, e.g. to 10 seconds, resulting in increased production.

Dwg.1b/18

Abstract (Equivalent): US 5158986 A

A foamed material is provided comprising a non-thermosetting polymerised plastics material and a supercritical fluid introduced into said material forming a supercritical fluid/material system with a number of cells distributed throughout.

Pref. the supercritical fluid is CO₂. Pref. the polymerised plastics is selected from amorphous polymers, semi-crystalline polymer, liq. crystal polymers, thermosetting polymers and elastomeric polymers. Cell densities of $10 \text{ power } 9$ - $10 \text{ power } 15$ are provided.

ADVANTAGE - Wide material density ranges are possible.

Dwg.0/18

US 5334356 A

A system for producing a foamed material comprises an extruder supplied with the material and feeding a die. The extruder is heated and a mechanism engages and transports the shaped heated material through an enclosed vol.. A mechanism connected to the enclosed vol. for supplying supercritical fluid to that enclosed vol., and thus to the continuously heated material, at above atmos. press..

The material is retained within the enclosed vol. for a sufficient

time to permit it to be saturated with the fluid, and then a mechanism removes it from the vol. at reduced press.. A foam heater acts upon the material such as to prod. a shaped continuous material with a number of cells distributed throughout.

ADVANTAGE - Cell densities of 10^9 to 10^{15} or less than 2 micron cell size can be provided.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-506724

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成6年(1994)7月28日

(51) Int. Cl.⁹

識別記号

片内整理番号

F I

C 0 8 J 9/12

9268-4F

F C 0 8 L 101:00

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平4-510863
 (86) (22) 出願日 平成4年(1992)4月3日
 (85) 翻訳文提出日 平成5年(1993)10月5日
 (86) 国際出願番号 PCT/US 92/02690
 (87) 国際公開番号 WO 92/17533
 (87) 国際公開日 平成4年(1992)10月15日
 (31) 優先権主張番号 682, 116
 (32) 優先日 1991年4月5日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE), CA, JP, KR

(71) 出願人 マサチューセッツ・インスティテュート・オブ・テクノロジー
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ・02139、ケンブリッジ、マサチューセツ・アベニュー・77
 (72) 発明者 チャ、サン・ダブリユ
 アメリカ合衆国、マサチューセツ・02139、ケンブリッジ、ウエストゲイジ・エイ-1
 (74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超微孔質発泡材料

(57) 【要約】

実質的にくまなく分散した複数の気泡を持つ発泡液体／材料系を形成するために材料に導入したその超臨界状態にある二酸化炭素などの超臨界液体を含むポリマープラスチック材料などの発泡すべき材料を製造するための方法及び超微孔質発泡材料。気泡密度は約 10^3 ～約 10^{16} 個／材料 cm^3 の範囲であり、平均気泡サイズは少なくとも2.0ミクロン未満、好ましくは約0.1ミクロン～約1.0ミクロンの範囲を達成できた。

発泡の原因

1. 発泡すべき材料；
実質的に前記材料にくまなく分散した複数の気泡を持つ超臨界液体材料を形成するために前記材料に導入した超臨界液体を含む発泡材料。
2. 前記材料がポリマープラスチック材料であることを特徴とする請求項1に記載の発泡材料。
3. 前記超臨界液体が超臨界状態にある二酸化炭素であることを特徴とする請求項1または2に記載の発泡材料。
4. 前記ポリマープラスチック材料が、アモルファスポリマー、半結晶性ポリマー、結晶ポリマー、熱可塑性ポリマー及びエラストマーポリマーからなる群から選択されることを特徴とする請求項2に記載の発泡材料。
5. 前記超臨界液体が第1の超臨界圧力及び第1の維持温度で材料中に導入され、これにより前記超臨界液体/材料系を有する前記発泡材料が熱力学的に不安定である時に前記気泡が形成することを特徴とする請求項1に記載の発泡材料。
6. 気泡密度は気泡約 10^{11} 〜約 10^{15} 個/材料 cm^3 であり、前

記液体をその超臨界液体状態にするために、前記液体の温度及び圧力を前記第1の温度及び前記第1の圧力以上に上昇させ、これにより超臨界液体状態の液体を発泡すべき材料に導入する段階

を含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

11. 前記超臨界液体を、前記材料が前記超臨界液体で完全に飽和するのに十分な時間導入することを特徴とする請求項9に記載の方法。

12. 発泡すべき材料を含む温度制御したチャンバ；

超臨界液体を製造するための装置；

前記材料に超臨界液体を導入するために前記チャンバに超臨界液体を供給するための装置；

超臨界液体を前記材料に導入して、その材料が前記超臨界

特表平6-506724 (2)

記気泡の平均サイズは2ミクロン未満であり、前記発泡材料中に形成した気泡の全容積は前記発泡材料の全容積の約20〜約90百分5であることを特徴とする実質的に均質分散した複数の気泡を有する発泡材料。

7. 前記密度が気泡約 10^{11} 〜約 10^{15} 個/材料 cm^3 であり、その平均サイズは約1.0ミクロン未満であることを特徴とする請求項6に記載の発泡材料。

8. 前記百分5が50百分5未満であることを特徴とする請求項6または7に記載の発泡材料。

9. 発泡すべき材料を用意し；

第1の温度及び第1の圧力で発泡すべき前記材料に超臨界液体を導入し；

前記第1の温度及び第1の圧力から、温度及び圧力を別に選択した第2の温度及び別に選択した第2の圧力に変化させて、実質的にくまなく分散した複数の気泡または気泡を含む超臨界発泡材料を製造する

段階を含む発泡材料の製造法。

10. 前記導入段階が、

発泡すべき材料の存在下、液体が超臨界液体状態になる超臨界温度及び臨界圧力以下の温度及び圧力で液体を供給し；

室温以上の温度で前記材料を導入するために前記チャンバに超臨界液体を供給し；次いで

前記温度及び圧力制御装置は、前記発泡材料を製造するために、前記温度を実質的に室温に低下させ且つ圧力を実質的に大気圧に減少させることを特徴とする請求項12に記載のみ。

14. 押出装置；

前記押出装置に発泡すべき材料を供給するための装置、シートダイ装置；

前記シートダイ装置に押出材料を供給するための前記押出装置；

前記押出装置に室温以上の温度で前記押出材料を供給して前記シートダイ装置に前記加熱押出材料の連続シートを導

特表平6-506724 (8)

のに十分な時間、前記体積部分内で前記材料を保持するための装置；

減圧下で前記体積部分から前記超臨界液体で飽和した前記加熱シート材料を除去するための装置；及び

発泡材料のシートに実質的にくまなく分散した複数の気泡を持つ発泡材料の連続シートを製造するために前記体積部分から除去した前記材料を加熱する発泡加熱装置を含む発泡材料を製造するための系。

15. 材料のシートを体積部分を通して移動するために実質的に一定温度に保持した複数のローラーを前記移動装置が含む；且つ

前記体積部分を通して移動する時に前記材料のシートの滞留時間を制御するために前記ローラーの少なくとも1つの位置を制御する装置を前記移動装置が含む

ことを特徴とする請求項14に記載の系。

16. シール紙であって、これを通して前記シート材料が前記体積部分を移動する運動用圧力シールを前記移動装置が含む、さらに低温で前記体積部分から除去したシート材料を移動するためのチルドローラー装置を含むことを特徴とする請求項14に記載の系。

製造するため、前記超臨界液体の前記溶解材料への導入用に、前記押出装置に大気圧より高圧で超臨界液体を供給する装置

前記高圧より低い圧力の体積部分を通して前記シート材料を移動し、前記減圧の体積部分を通して移動する時に前記シート材料の温度を選択した温度に保持するための装置、実質的にくまなく分散した複数の気泡を有する連続シート材料を製造するために、前記シート材料が前記体積部分を出る時にシート材料を加熱するヒーターを含む発泡加熱装置を含む、発泡材料を供給するための系。

21. 前記移動及び温度保持装置が複数のチルドローラーを含むことを特徴とする請求項20に記載の系。

22. 前記体積部分を通して移動する時に前記シート材料

17. 前記発泡加熱装置が1つ以上のヒーター及び前記ヒーターに隣接する通路に沿って除去したシート材料を移動するためのヒーター移動装置を含むことを特徴とする請求項14に記載の系。

18. 前記移動装置が、

1つ以上のローラー；及び

前記シートがヒーターに隣接した通路に沿って移動する時間を制御するために前記1つ以上のローラーの少なくとも1つの位置を制御する装置

を含むことを特徴とする請求項17に記載の系。

19. 発泡材料の連続シートをアニーリングするための装置をさらに含むことを特徴とする請求項14に記載の系。

20. 押出装置；

シートダイ装置；

前記押出装置に発泡すべき材料を供給するための装置；

前記押出装置でその押出時に、前記材料を溶解状態にするための前記押出装置加熱用装置；

前記材料を前記超臨界液体で完全に飽和し、前記超臨界液体飽和材料が前記押出装置から前記シートダイ装置に供給され、前記超臨界液体で飽和した前記材料の連続シートを

移動する時間を制御するために前記1つ以上のローラーの少なくとも1つの位置を制御する装置

を含むことを特徴とする請求項20に記載の系。

24. 発泡材料の連続シートをアニーリングするための装置をさらに含むことを特徴とする請求項20に記載の系。

25. 押出装置；

シートダイ装置；

前記溶解材料を前記超臨界液体で完全に飽和して、前記超臨界液体で飽和した前記材料が、前記押出装置から前記シートダイ装置に供給されてその連続シートを製造するため、前記超臨界液体の前記溶解材料への導入用に、前記押出装置に大気圧より高圧の超臨界液体を供給する装置；

実質的に前記高圧と同じ圧力の体積部分を通してシート材

特表平6-506724 (4)

明 細 書
超微孔質発泡材料

産業上の利用分野

本発明は、一般的に発泡材料、好ましくは発泡プラスチック材料並びに、このような材料の作成及び施用方法、特に比較的広範囲の材料密度及びその単位容積当たり多数の非常に小さい気孔または気泡を連続し得る超微孔質発泡材料を製造するための超臨界流体の使用に関する。

発明の背景

通常の発泡材料(例えば、発泡ポリマープラスチック材料)の製造技術は長年周知である。このような目的の標準的な技法では通常、化学的または物理的発泡剤を使用する。化学的発泡剤の使用については、Lunsell氏による"Plastic Engineering"(Vol. 32, 1976年8月)に記載されており、このテキストでは、臨界温度で分解し、(燃料または推進剤の固体(例えば、窒素、二酸化炭素または一酸化炭素)を放出する通常低分子重の有機化合物である種々の化学的発泡剤)について論議している。物理的発泡剤を使用する方法としては、加圧下で溶融ポリマーに気体を導入するか、またはポリマー充満剤の成分として気体を導入することが挙げられる。溶融プラスチック流(flowing stream)に気体を注入す

ことを特徴とする請求項25に記載の系。

27. 前記体積部分を通して移動する時に前記シート材料の滞留時間を制御するために、前記ローラーの少なくとも1つの位置を制御する装置をさらに含むことを特徴とする請求項26に記載の系。

28. 発泡条件を保持するために発泡材料のシートが通過する3つ以上のチルドローラーをさらに含むことを特徴とする請求項25に記載の系。

29. 発泡材料のシートをアニーリングするための装置をさらに含むことを特徴とする請求項25に記載の系。

ることは、例えば、米国特許第3,786,779号(Greenberg, 1974年3月12日発行)に記載されている。このような初期に使用された標準発泡工程では、プラスチック材料内に比較的大きい(例えば、100ミクロンオーダー以上)気孔または気泡ができ、並びに比較的広範囲(例えば、出発材料の20%-80%)の気孔百分(void fraction)率となる。単位容積当たりの気孔数は比較的少なく、発泡材料内にこのような気泡は通常均一分散しないこともある。このような材料は、機械的強度及び靱性が比較的低く、その熱変率は制御できなかった。

このような標準気泡発泡材料の機械的性質を改良するために、気泡密度が高く、気泡サイズが小さい発泡プラスチックを製造するための超微孔質工程が開発された。このよう

な工程は、所望の最終密度に応じて所望のサイズにまで気泡を成長促進させて、超微孔質の気孔または気泡を持つ発泡材料を製造する。次いで材料をさらに急速に冷却、即ちクエンチして、気孔鎖構造を保持する。

このような技術は、気泡密度(即ち、出発材料の単位容積当たりの気泡数)を増加させ、標準の気泡構造内にあるものよりもはるかに小さい気泡サイズとしか得る。記載の超微孔質工程により、ポリマーに初めから存在する臨界サイズより通常小さい気泡サイズができるので、材料の密度及び組成は、その所望の気泡特性を適性にせずに制御し得、同時に所望のポリマーの機械的特性(例えば、ポリマーの機械的強度及び靱性)も増強する。種々の熱可塑性及び熱硬化性プラスチックを用いて製造した超微孔質発泡材料は、

をウェブに分散させる。ウェブを発泡ステーションで再加熱して発泡を捕縛し、ウェブを作る前に発泡工程の温度及び時間を調節して所望の特性を作成する。この工程は、通常法で発泡プラスチックウェブ材料を製造するために設計されている。発泡材料中の気泡サイズは、直径2〜9ミクロンの範囲を変動する。

より小さな気泡サイズ(例えば、1.0ミクロン未満)及び1立方センチメートル当たり気孔数高値(即ち、気孔 10^3 個/出発材料cc)のより大きな気泡密度を提供する改良発泡材料を得るのが望ましい。このような材料は、90%以下またはそれ以上の非常に高い気孔面分(低い材料密度)から20%未満の非常に低い気孔面分(高い材料密度)の広範囲の気孔面分を提供する能力を有するべきである。

さらに、工程の間にプラスチックを加熱する必要性を除去して製造工程を簡便化するするために、周囲温度付近で気孔質プラスチックを製造し得るのが望ましい。また、発泡材料の製造速度を速めて、発泡工程の全工程時間をかなり短縮するために、液体をポリマー中に溶解させる速度を増加させるのが望ましい。

今日まで使用されてきたり、使用しようと試みられてき

界液体をポリマーに導入してしばらくすると、その液体及びポリマーの完全飽和溶解ができる。前記の説明は、当該工程時に何が発生するかのもっともな理論的説明であると考えられているが、本発明は、このような特異的な工程が必ずしも記載のように発生するとは解読されない。

液体/ポリマー溶解が静置に遷移した温度及び圧力でその中に十分量の超臨界液体を含む場合、液体/ポリマー系の温度及び/または圧力を急激に変化させると熱力学的不安定性が誘発し、発泡ポリマーが製造する。得られた発泡材料は、気泡密度1立方センチメートル当たり気孔数百個、平均気孔または気泡サイズ1.0ミクロン未満、時には0.5ミクロン未満となり得る。さらに本発明により、このような材料の発泡は、時には瞬間温度(室温)条件下で達成

特表平6-506724 (5)

な方法はいずれも、このように非常に小さな気泡サイズ、このように非常に高い気泡密度及び改良材料特性を提供する広範囲の材料密度を有する発泡材料を提供できなかった。

発明の概要

本発明により、超臨界液体(即ち、その超臨界状態にある流体)を使用して、発泡すべき材料に供給することにより超微孔質発泡材料を製造する。超臨界液体は、出発材料群もしくは例えばポリマープラスチック材料中発泡剤として使用する。比較的低温及び比較的高圧で製造した比較的高密度の超臨界液体を使用して、工程の飽和温度をポリマーの融点にまで上昇させる必要なく、ポリマーを飽和させる。

飽和に到達する過程は、終結が完全に解明されていないが、ポリマー中の超臨界液体の濃度割合が適度なレベル(例えば、多分約15%〜20%)に達するまで、超臨界液体(溶質として)は最初にポリマー材料(溶媒として)に溶解していると考えられている。数パーセントのレベルでは、超臨界液体は溶媒として作用し、ポリマーは溶質として作用する傾向がある。しかしながら、超臨界液体及びポリマーが工程の間に溶媒としてまたは溶質として作用しようとも、超臨

図2は、種々の材料をその超臨界液体状態とするために必要な臨界温度及び臨界圧力のチャートを示す。

図3は、本発明の超微孔質発泡材料を形成する過程の概略図を示す。

図4及び図5は、二酸化炭素を使用するときの図3の系の理想操作及び実際操作に関する、本発明の一態様の方法を説明するのに有用な圧力対等積の関係のグラフを示す。

図6、7、8、9、10及び11は、本発明の種々の超微孔質発泡材料中にできた気泡の典型的な断面図を示す顕微鏡写真を示す。

図12は、典型的に同一環境条件下で本発明により製造した種々の超微孔質発泡ポリマープラスチック材料にできた平均気泡サイズの棒グラフを示す。

図 16 は、本発明の押出方法を使用するさらにもう一つの連続系を示す。

図 17 は、本発明に従って材料の発泡及び製品の成形を実施する系を示す。

図 18 は、超臨界液体によって材料を飽和させるのに必要な時間が微孔質の発泡に通常必要な時間より非常に短縮される本発明の射出成形系を示す。

定義例

超臨界液体とは、材料を超臨界液体状態におくために、臨界圧力を超える圧力及び臨界温度を超える温度で保持されている材料として定義し得る。このような状態では、超臨界液体は、液体、気体及び液体の両方として作用する特徴を持つ。従って超臨界状態に於いて、このような液体は液体の溶解特徴を持つが、液体は気体の性質と同様に溶解物質内により迅速に分散し得るようにその表面張力は液体よりもかなり小さい。

例えば、二酸化炭素 (CO_2) は、 31°C を超える温度及び 1100 psi を超える圧力で超臨界状態となり得ることは公知である。例えば図 1 及び図 1A は、二酸化炭素の圧力対比容曲線 10 及び 12 (図 1) 並びに温度対比エントロピー (図 1

特表平 6-506724 (B)

A) 曲線を示している。図 1 の影領域 11 で表される圧力が 1100 psi 以上で温度が 31°C 以上の場合 (曲線 10A) 及び、図 1A の影領域 13 で表される温度が 31°C 以上で圧力が 1100 psi 以上の場合 (曲線 12A) では、二酸化炭素はその超臨界状態にある。他の方法で表すと、図 1B は、このような臨界圧力 (1100 psi) 及び臨界温度 (31°C) が影領域 14 によって超臨界状態を定義するように示される場合の二酸化炭素の圧力対温度の関係を示している。

図 2 のチャートは、種々の公知の典型的な材料の臨界温度及び圧力を示しており、その値以上では、このような材料はその超臨界液体状態にある。

図 3 は、本発明の超臨界発泡材料を製造するのに使用するための典型的な系の線図を示している。図から理解できるように、非臨界状態の二酸化炭素源は、 CO_2 が上記の臨界値以下の圧力及び温度で保持されている加圧 CO_2 シリンダ 20 より供給される。その中の CO_2 は高圧バルブ 22 を介して導管 21 を通って高圧チャンバ 23 に供給される。

チャンバの温度は、例えば、温度制御されたエンクロージャ 24 にチャンバを設置することにより制御し得る。例えば、ポリマープラスチック材料などの材料 25 は、チ

ンバ 23 内に設置される。チャンバ温度は、選択された開始温度レベルに設定するように制御される。

発泡材料に導入するのに使用するチャンバ 23 に超臨界液体 (例えば、超臨界状態の CO_2) を提供するための本発明の工程を理解するためには、理想例 (図 4) 及び両重ポリ塩化ビニルポリマープラスチックと共に超臨界液体状態で CO_2 を使用する場合の実際の実験例 (図 5) の両方の関係を示す図 4 及び 5 に示されている圧力-容積の関係を考慮すると有用である。

超臨界 CO_2 液体を提供するための具体的な典型的な工程では、チャンバ 23 の温度は、当業界で周知の制御方法を使用してエンクロージャ 24 の好適な温度制御により最初に 25°C に設定する。 CO_2 ガスは、例えば圧力 250 psi (5.8 MPa)

ンバ 23 内の圧力は再び CO_2 シリンダの 850 psi レベルに上昇する (図 4 及び 5 の C 点)。チャンバ温度を再び制御して 0°C からより高い温度、この実験例の場合に選択された 4°C に上げる。圧力は 850 psi から、理想的な場合に理論的に示されるより高い値、 8000 psi に上昇する (図 4 の D 点)。実際には、チャンバ 23 により課される限界を超えないように制御しなければならない。実際には、高圧レベル、例えば 3000 psi に上げる (図 5 の D 点)。

D 点では CO_2 は超臨界状態にあり、超臨界液体として使用する。この点で、 CO_2 をポリマープラスチック材料 25 に供給して、超臨界発泡工程に十分量の超臨界 CO_2 を含む液体/ポリマー溶液を形成する。溶液は超臨界 CO_2 で飽和されているので、飽和工程はポリマープラスチックの溶解

特表平6-506724 (7)

材料を除去すると、その圧力及び温度はすぐに周囲温度(例えば、25℃、14.6psi)になると仮定できる。温度/圧力条件がこのような急激に変化すると、熱力学的不安定性が誘発され、材料内で発泡(気泡の核形成及び気泡の膨張)する。所望の超微孔質発泡PVC材料となるのにかかる発泡時間は、例えば約1または2分であり、その時間は移動前の材料温度に多少依存する。このようなPVC材料は気泡密度約 2×10^{12} 気泡/cc及び平均気泡サイズ約0.8ミクロンとなることが知見された。気泡密度は、主に液体/ポリマー溶液中の超臨界液体量の関数である。このような材料の典型的な断面の顕微鏡写真は、2000倍に拡大した図5に示されており、材料内に実質的に均一に気泡が分散している。

実質的に同一方法を使用して、同様の実験例で発泡材料を作成した。例えば、グリコール改質ポリエチレンテレフタレート(即ち、コポリエステル)ポリマー材料(PEEC)に約10時間、十分な超臨界CO₂液体を供給し、高温及び高圧条件に移動すると、液体/ポリマー系は約1または2分以内に発泡し、これにより実質的に均一な気泡密度、気泡密度約 3×10^{12} 気泡/cc及び平均気泡サイズ約5ミクロンの超微孔質発泡PEEC材料ができたことが知見された。その

な操作により非常に小さい平均気泡サイズ約0.1ミクロン及び気泡密度約 4×10^{14} 気泡/ccとなった。厚さ1/16インチの高密度PEのシートの場合、所望の液体/ポリマー系は3000psi及び43℃で10時間で形成し、160℃及び周囲圧力で約20秒で発泡した。このような操作により、非常に小さい平均気泡サイズ約0.2ミクロン及び気泡密度約 6×10^{14} 気泡/ccとなった。この典型的な発泡LDPEポリマー及び発泡HDPEポリマーの顕微鏡写真は、各々5000倍(図9)及び2000倍(図10)に拡大した図9及び図10に示されている。

もう一つの実験例では、厚さ1/16インチのポリカーボネートポリマーシートに超臨界CO₂を供給して圧力1500psi(10.2MPa)及び温度43℃で15時間で好適な液体/ポリマー系を形成し、160℃、周囲圧力14.6psi(1.01MPa)で約20秒で発泡した。この

1000倍に拡大した顕微鏡写真を、図7に示す。

時には、特に半結晶材料を使用する場合、発泡温度の高温よりも高くしなければならないことが知見された。例えば厚さ1/16インチの結晶PVC材料のシートを使用する場合、完全に飽和した液体/ポリマー系は、圧力約15(10.2MPa)及び温度43℃で約15時間で発生し得る。系形成後、材料は周囲の室温よりもずっと高い温度(例えば160℃)で周囲圧力で発泡する。このような発泡は、チバ24から飽和した結晶PVCポリマーを移動し、所望のレベルの温度の液体グリセリン槽に設置することによって実施し得る。超微孔質発泡は、約10秒以内に成ることも知見された。この場合、平均気泡サイズは約1.0ミクロンで気泡密度は約 2×10^{12} 気泡/ccとなり、材料中にこのような気泡は温度に均一に分散している。このような発泡PVC材料の5000倍に拡大した顕微鏡写真を図8に示す。

低密度及び高密度ポリエチレン(LDPE及びHDPE)ポリマーの場合に同様の発泡温度160℃を使用した。厚さ1/16インチのPEの低密度シートの場合、好適な液体/ポリマー系は圧力3000psi及び温度43℃で10時間で形成し、超微孔質発泡は160℃レベル、周囲圧力で約20秒で起きた。この

くなるほど気泡密度が大きくなることが知見され得る。

本発明の工程で使用するための超臨界液体は、上記例では温度43℃、圧力1500psiまたは3000psiで製造し、この温度は約35℃〜約45℃以上に交えられ、圧力も約psi〜約6000psi以上に交えてよい。超臨界液体は比較密度でなければならず、例えば超臨界CO₂液体の場合、1立方センチメートル当たり約0.018モル〜約0.022モル密度を使用し得る。

図3を参照した上記方法は、バッチ式製造法であるポリマーアラスチックペレットまたはシートを使用する技術でも発泡材料を製造し得る。例えば図14は、超臨界液体を使用してポリマーを発泡させるためにチャンバ

特表平5-506724 (8)

トを、液質的に一定温度で保持するローラーの装置36に供給する。モーター37を使用してローラー35の位置を調整し、続いてチャンバ内に滞留するシート長を制御することによりチャンバ38内のポリマーシートの滞留時間を制御する。ローラーシステム36をチャンバ38内に設置し、その源39から超臨界液体をここに供給する。例えば、ガス状の CO_2 源39はコンプレッサー40に CO_2 ガスを供給し、コンプレッサーのガスの温度及び圧力はチャンバ38に供給する際に CO_2 をその超臨界状態にあるように制御する。

選択速度(例えば、約1.0インチ/秒の速度)でローラーシステム36を介してポリマープラスティックシートを移動する際に、超臨界液体及びポリマーは液体/ポリマー系を形成し、十分量の液体が供給されて、チャンバ38から離れる時にシートが液体で完全に飽和する。ポリマーの飽和シートがチャンバ38から運動用圧力シール42、次いで、1対のチルドローラー43を介して発泡チャンバ41に出る。液体/ポリマーシートが運動用シール42を介してチルドローラー43に出ると、チャンバ38の圧力からチャンバ41の圧力(例えば、周囲圧力)で起きる圧力

差により、液体/ポリマー材料内に気泡が核形成し、これはチルドローラー43で保持される。液体/ポリマーシート材料は次いで、シートに隣接する発泡ヒーター44を通過することにより加熱され、その滞留時間は、モーター45を使用したチャンバ41に隣接するヒーター44中に滞留するシート長を変化させることにより制御される。液体/ポリマー材料の温度上昇により、核形成した気泡が膨張し、ポリマー材料は発泡ヒーター44領域を離れるに連れて完全に発泡する。

さらに任意的に添加される段階では、発泡材料は、所望により発泡シート材料をアニーリングヒーター46に供給することによりアニールし得、そのアニール工程時間は、モーター47を使用して隣接ヒーター46に滞留するシート長を変化させることにより制御し得る。発泡し、次いでアニールした材料を発泡チャンバ41から巻取り、貯蔵するためにローラー装置48に供給し得る。

もう一つの連続発泡工程は、概ら異なる方法で図14のシステムを使用して図15に示されている。図中に示されているように、超臨界液体をポリマープラスティック材料に供給し、ポリマープラスティック材料を押出機バレル30

から押出し、超臨界液体(例えば、 CO_2)を前述の如く CO_2 ガス供給機50及びコンプレッサー51から得る。超臨界液体を貯蔵に選択した位置で加熱押出機30内部に供給し、液体を溶融ポリマー材料に導入する。十分量の超臨界 CO_2 を供給し、ポリマーが超臨界液体で完全に飽和された溶融液体/ポリマー材料を形成する。溶融液体/ポリマー材料は、押出機バレル30から出てシートダイ54に供給される。シートダイ54は、このような液体/ポリマー材料のシートを形成し、次いで、飽和シートは発泡チャンバ52内のチルドローラーの装置53に供給される。チャンバ52内の圧力は押出機バレルの圧力よりも低いレベルに保持され、液体/ポリマー材料がチャンバ52に入るときに圧力が低下し、材料内で気泡が核形成する。チルドローラーは

37、45及び47を上記の如く使用して、チャンバ52の対応する領域のシートの滞留時間を制御する。

図14及び15に示されている連続法のさらにもう一つの修飾が図16に示されている。ここでは、その超臨界状態の超臨界液体(例えば、 CO_2)を図15に記載の如く押出機バレル30に供給し、そこから押出した液体/ポリマー材料を飽和させる。次いで押出した材料を液体/ポリマー材料のシートに供給し、内部の圧力が圧力コントローラー59により好適に制御されている加圧チャンバ55に供給する。シート材料は一定温度のローラーの装置56に供給され、運動用圧力シール57を介してチャンバ55を出る。

チャンバ55内の圧力が実質的に、コンプレッサー51より供給された超臨界液体の飽和圧力と同一圧力に保持さ

特許平6-506724 (2)

留時間は、前述のように各モーター37及び47により制御される。

チャンバ55内の圧力がコンプレッサー51により供給される超臨界液体の飽和圧力よりも低いレベルに制御される場合、シート材料がシートダイ34から出て低圧チャンバ55に入る際に気泡が核形成する。チルドローラー56は核形成した気泡を保持する。次いで、ポリマー材料が運動用シール57を出てより低圧(例えば、周囲圧力)のアニリングチャンバ58に入る際に気泡が膨張するので、この時点で完全に発泡したポリマー材料が得られる。チルドローラー59は気泡膨張を保持する。図16に記述のようなこのような操作では、発泡(即ち、気泡の核形成及び気泡の膨張)は実質的に、系内で発生する圧力差だけで起きる。このような操作は、例えば、運動用シール42での圧力差により気泡が核形成し、発泡ヒーター44の温度差により気泡が膨張する図14の操作と対照的である。このような操作は、例えば、シートダイ34の出口での圧力差により気泡が核形成し、発泡ヒーター44の温度差により気泡が膨張する図15の操作とも対照的である。

図1〜16を参照として記載した態様は、種々の温度(即

例えば、3000psi(PH₂)に加圧し、チャンバ64内の温度は、超臨界液体の臨界温度またはそれ以上のオーダーの好適な温度に保持する。超臨界液体は、実際には当該ポリマー材料に溶解した期間後にポリマーシート56を飽和する。チャンバ64の温度を空温(周囲温度)に下げ、ポリマーシートを超臨界液体で飽和すると、金型ボデー63はキャビティ62内に下方へ移動し、好ましくはチャンバ内の圧力は、圧力解放バルブ70の操作により減少する。圧力降下により気泡が核形成し、製品の成形に連れてポリマー材料内の気泡が膨張しポリマー材料が発泡し、発泡材料から製品が成形し、超臨界流体の製品ができる。従って製品は、金型で一つの操作で空温(周囲温度)で発泡し且つ成形する。

上記開示の態様において、ポリマー材料は熱安定なポリマ

チ、空温(周囲温度)または高い温度で超臨界液体を脱して発泡し得る方法を開示している。図17は、発泡1及び以後の製品の成形を周囲温度、即ち、室温で全部1操作で実施し得る典型的な系を示している。本明細書、理解され得るように、金型キャビティ62に一致する、に成形された上部金型ボデー63及び金型キャビティを有する下部金型ボデー61を含む金型は、金型ボデー61がチャンバ64内にしっかりと据え付けられ、金型ボデー63は、好適な直交圧力シール65を介して、矢12により張られるように外部から適切に与えられた油17またはピストン力を使用してキャビティ62の内17相互的に移動するために移動可能に据え付けられてい

ポリマープラスチック材料の金型キャビティ62をの好適な形のホルダー67の間の金型ボデー61のキャビティ62の上に据え付けると、金型ボデー63をキャビティ62の下方に動かす際に、ポリマープラスチック材料の製品がそれらの間に成形される。製品を成形するに、超臨界状態の超臨界液体(例えば、CO₂)をその源68から好適なバルブ69を介してチャンバ64に、通常は温度以上の温度で供給する。チャンバ64を比較的高い

圧力であり、他の用途ではこのような目的に必要な時に減らすことも望ましい。例えば、超臨界流体発泡材料を1のために比較的早い製造速度で実施する態様に於いて本1の方法を使用し易くするためには、より短い飽和時間1用するのが望ましいこともある。これを実施するための方法、図18の系に示されており、この図では、例、飽和材料を金型に射出するために、超臨界液体を射出176に導入している。

図18の図に示されているように、射出バルブ70は当業界で周知の不規則な刃を持つ型の複合スクリーン17を使用し、この中にホッパーアセンブリ72を介してポリマー材料のプラスチックペレットを導入する。射出バルブ70を加熱すると、ペレットが可塑化され、図18、181

特表平6-506724 (10)

により、高温のバレルでバレル内の圧力を急激に増加しないように、 CO_2 ガスを押入する前に予熱加熱してもよい、あるいは、 CO_2 ガスは外部から押出バレルにその超臨界状態に転換され得、超臨界 CO_2 液体として混合スクリュウに供給し得る。

超臨界 CO_2 液体を混合スクリュウにより溶融ポリマー材料と混合すると、2種類の材料の溶解領域が混合工程により増加し、拡散するのに必要な深さがこれによって減少するので、このような混合により、親くポリマー中への拡散及び超臨界 CO_2 液体の効率的な飽和が促進する。

従って、超臨界 CO_2 液体を混合スクリュウの動きにより溶融ポリマーと混合する。混合スクリュウが回転すると、混合した CO_2 /ポリマー系に二次元的剪断域が発生する。ポリマー溶融物中の超臨界 CO_2 液体の泡は剪断域の剪断方向に沿って延伸される。次いで、延伸された泡は混合スクリュウにより発生した層流の運動により破れて小さな球状の泡になる。混合スクリュウで使用した不規則な刀は、流線に対して CO_2 /ポリマー界面の配向を変化させ、その中に発生する層の混合効率を上昇させる。

CO_2 /ポリマー混合物は、流線に対して CO_2 /ポリマー界面

の配向を連続して変化させ、これによって混合工程も混雑する静的(elastic)ミキサー74に供給される。押出バレルで使用するための静的ミキサーは当業界では周知であり、両取られている。静的ミキサー74の直径は小さくしなければならず、静的ミキサーは、以下に記載するように選択された複数のミキサー成分75を含み得る。

静的ミキサー成分の直径が大きすぎると、その部分の CO_2 /ポリマー混合時の速度は小さくなり、結果として静的ミキサー成分により生み出された剪断域は小さくなる。従って表面積力は高くなり、実際表面積力は比較的小さな剪断域の作用に打ち勝つので、泡形の泡は保持される。泡径が小さすぎると、このような強い表面積力により静的ミキサーは CO_2 /ポリマー系を混合するには有効ではない。従って、静的ミキサーの直径を比較的小さくするのが望ましい。

静的ミキサー74で発生する静的混合の特徴的な長さ(characteristic length)(即ち、混合した CO_2 /ポリマー層の膜厚)は、約 $d/2^n$ (但し、 d は静的ミキサー成分の直径であり、 n は混合成分75の数である)である。このような混合の特徴的な長さは、混合ミキサーの手数が小さくなるに連れて並びに比較的多数の混合成分を使用すると減少

するので、半量の小さい混合成分を使用すると良好に混合できる。混合成分の数及びその半量は、十分且つ好適な静的混合操作を確実にするように選択し得る。

CO_2 /ポリマー系の静的混合時、液中の CO_2 分子もそれぞれの泡を取り込むポリマー溶融材料に親から拡散する傾向がある。しかしながら、初期拡散操作は、二相混合物を導入する膨脹チャンバ76で実施する。次いで、混合物は、 CO_2 がそのポリマー中に拡散する時に膨脹チャンバ内で完全な一相溶液となる。こうしてできた単相 CO_2 /ポリマー溶液中の CO_2 濃度は実質的に溶液内で均一で、溶液は完全に均質である。超臨界 CO_2 液体がポリマー中に均一に溶解に溶解し飽和しない場合、最終的に形成した泡の構造は、
 一相溶液が二相溶液に転換する際の不均質性によって決

の減少が大きいため、気泡の核形成速度が早くなる。押出バレル30内で核形成した気泡が成長するのを防ぐために、バレルを高温に保持する。次いで核形成した気泡を含む溶液を、金型79の金型キャビティ78に射出し、金型充填工程時に気泡が成長しないようにカウンタープレッシャーをかけることによって金型キャビティ内の圧力を制御する。カウンタープレッシャーは、遮断バルブ81を介してその導80から加圧下で密閉を挿入することにより得られる。最終的に、金型キャビティが断続すると、その中の圧力が迅速に減少し、気泡成長を促進する不安定な圧力が生じて金型キャビティ内で気泡が成長する。

従って、金型の断続により、所望の小さな気泡サイズ及び高い気泡密度を持つ成形品と気泡製品が得られる。混合

特表平6-506724 (11)

実施し得る。

本発明の上記態様を参照として記載の如く、発泡操作を実施するのに超臨界流体を使用して実施する際に、発泡ポリマー材料の気泡サイズを非常に小さく且つその気泡密度を高くすると、特に、元の発泡の気泡または微乳質発泡材料と比較して、かなり改良した粒径の発泡材料が得られる。従って、材料の重量(即ち、材料密度)がかなり軽くても、その機械的強度及び耐性はかなり大きい。さらに本工程では少量のポリマー材料しか使用しないので、材料を節約でき、そのコストも安くなる。

上記に説明した本発明の態様は本発明の好ましい態様について記載したものであり、当業者には本発明の趣旨及び範囲を逸脱せずにその変形及びその他の態様が容易に考えつくであろう。しかし、本発明は、付記請求項の定義以外の上記記載の具体的な態様に限定されない。

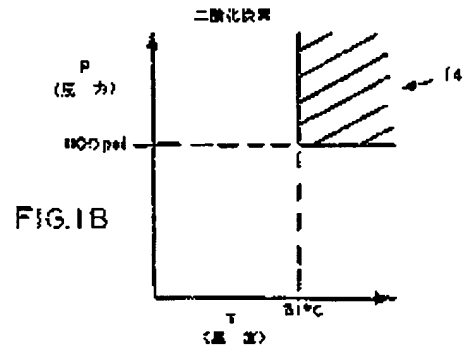
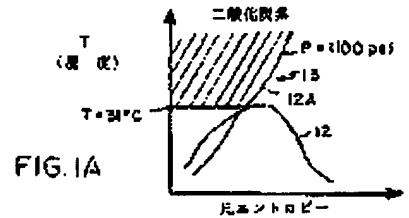
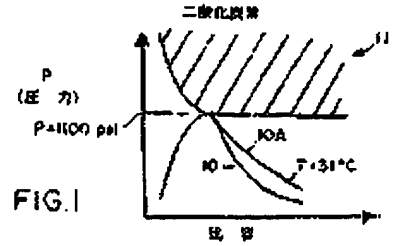
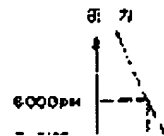
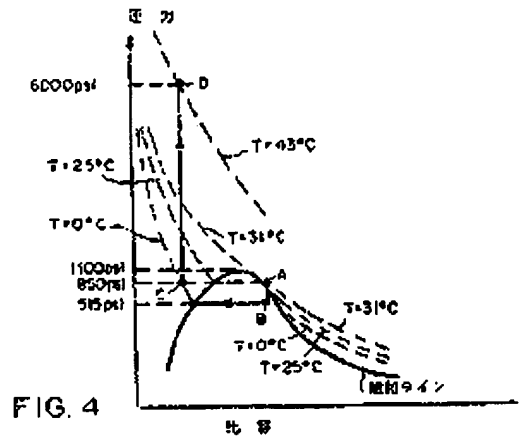
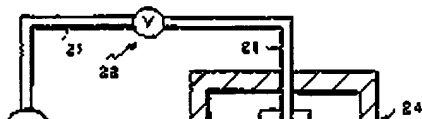
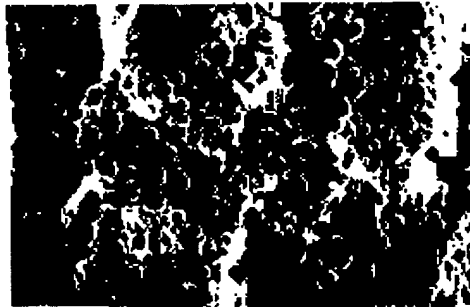


FIG. 2

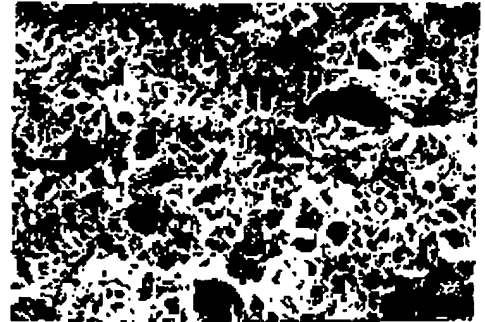
超臨界流体	臨界温度 (°C)	臨界圧力 (psi)
CO ₂	31.1	1071.3
エタン	32.3	708.5
エチレン	9.3	742.1
N ₂	-147.0	492.3
Fr = 12	115.7	581.9
O ₂	-118.8	738.2
アセトニフ	132.5	1639.7
水	374.2	3208.1



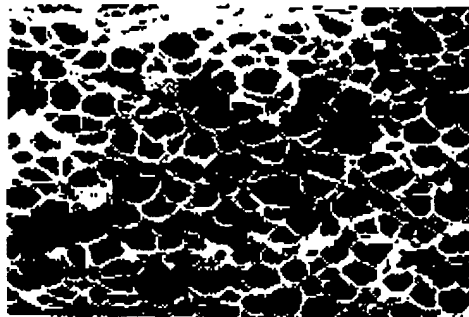
特表平6-506724 (12)



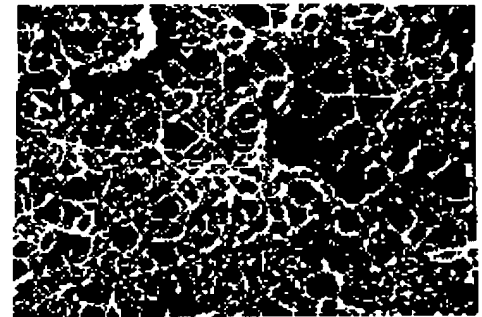
(x 2000)
FIG. 6



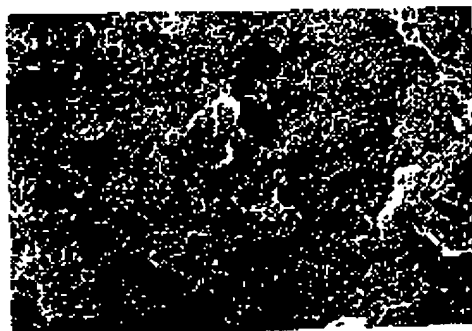
(x 5000)
FIG. 8



(x 1000)
FIG. 7



(x 5000)
FIG. 9



(x 2000)
FIG. 10

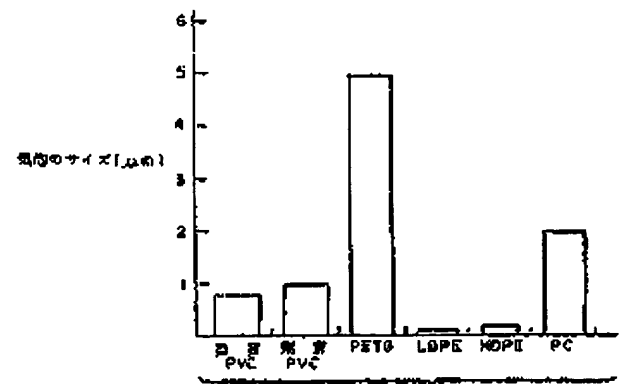


FIG. 12



特表平6-506724 (13)

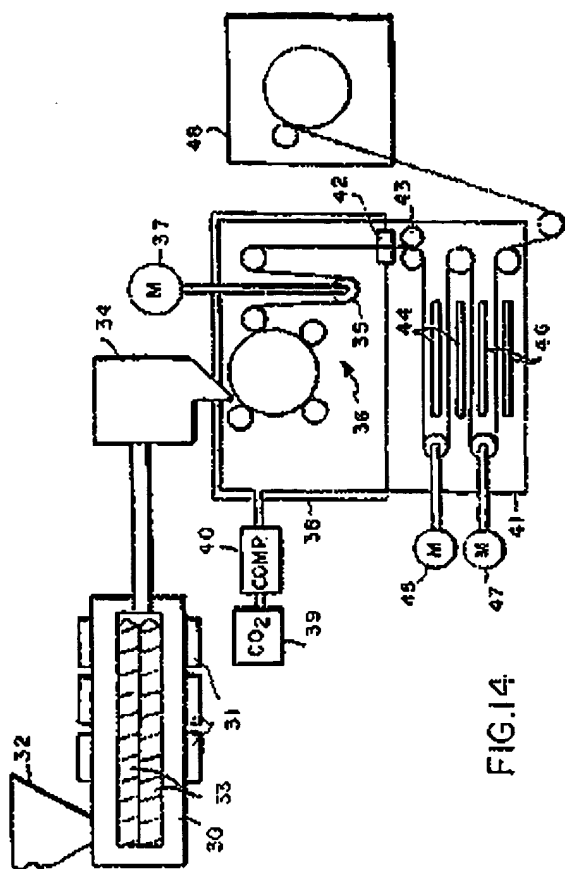
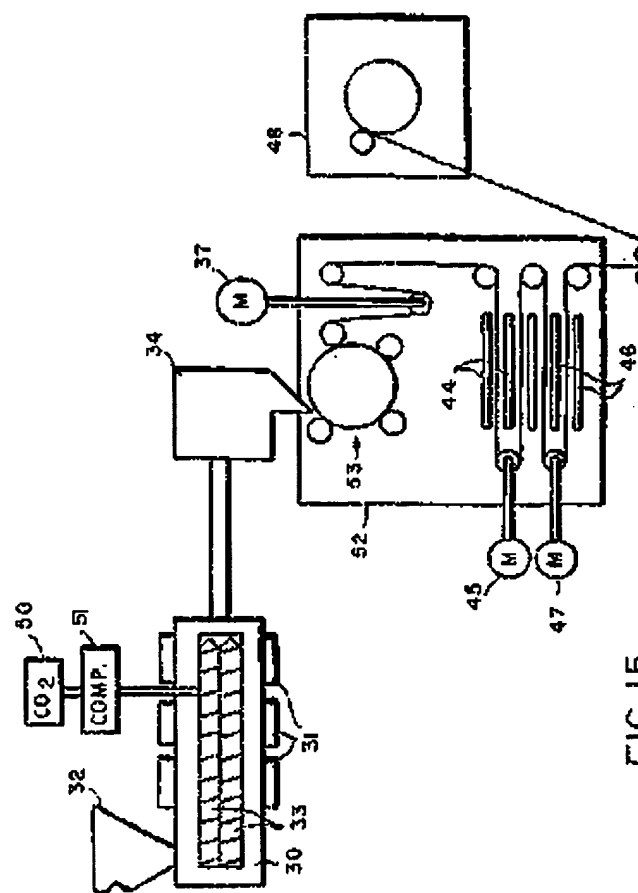
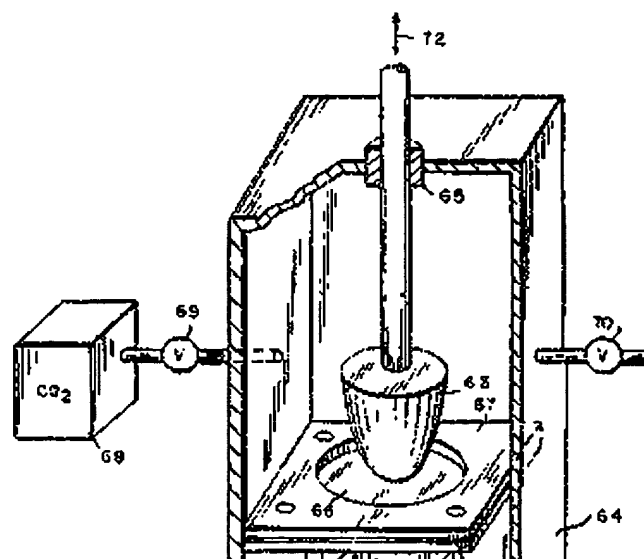
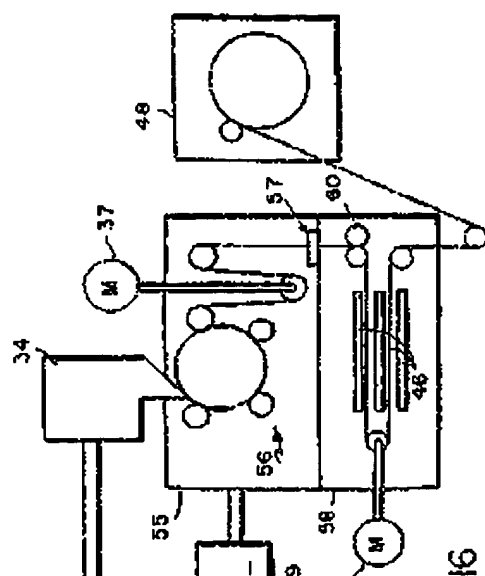


Fig. 4



111



54

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.